

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2015-116532

(P2015-116532A)

(43) 公開日 平成27年6月25日(2015.6.25)

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード (参考)		
B O 1 J	20/18	(2006.01)	B O 1 J	20/18		B	4 G 0 6 6	
C O 1 B	37/02	(2006.01)	C O 1 B	37/02			4 G 0 7 3	
C O 1 B	31/20	(2006.01)	C O 1 B	31/20		B	4 G 1 4 6	
B O 1 J	20/30	(2006.01)	B O 1 J	20/30				
C O 1 B	39/00	(2006.01)	C O 1 B	39/00				

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2013-260907 (P2013-260907)
 (22) 出願日 平成25年12月18日 (2013.12.18)

(71) 出願人 591178012
 公益財団法人地球環境産業技術研究機構
 京都府木津川市木津川台9丁目2番地
 (74) 代理人 100077012
 弁理士 岩谷 龍
 (72) 発明者 余語 克則
 京都府木津川市木津川台9丁目2番地 公
 益財団法人地球環境産業技術研究機構 化
 学研究グループ内
 (72) 発明者 中嶋 洵
 京都府木津川市木津川台9丁目2番地 公
 益財団法人地球環境産業技術研究機構 化
 学研究グループ内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭酸ガス分離回収組成物製造のための原料組成物及び該原料組成物から製造される炭酸ガス分離回収組成物

(57) 【要約】

【課題】本発明は、構造規定剤の使用量を削減し、低コストかつ高品質なピュアシリカゼオライトを提供し、該ピュアシリカゼオライトを使用した、水蒸気吸着量が少なく、優れたCO₂分離回収能を有する、CO₂分離回収組成物を製造するための原料組成物、並びに該原料組成物から製造される工業的に有利なCO₂分離回収組成物を提供することを課題とする。

【解決手段】シリカ、水酸化有機アミン、水およびフッ化水素酸を含有するCO₂分離回収組成物製造のための原料組成物において、シリカ100モル部に対して水酸化有機アミンの含有量が7~40モル部であり、水の含有量が50~200モル部であることを特徴とするCO₂分離回収組成物製造のための原料組成物、並びにそれを加熱して製造される炭酸ガス分離回収組成物。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

シリカ、水酸化有機アミン、水およびフッ化水素酸を含有する炭酸ガス分離回収組成物製造のための原料組成物において、シリカ 100 モル部に対して水酸化有機アミンの含有量が 7 ~ 40 モル部であり、水の含有量が 50 ~ 200 モル部であることを特徴とする炭酸ガス分離回収組成物製造のための原料組成物。

【請求項 2】

フッ化水素酸 / 水酸化有機アミンのモル比が、0.5 ~ 1.5 であることを特徴とする請求項 1 に記載の炭酸ガス分離回収組成物製造のための原料組成物。

【請求項 3】

請求項 1 に記載の原料組成物を加熱処理工程に付して製造される炭酸ガス分離回収組成物。

【請求項 4】

炭酸ガス分離回収組成物の水蒸気吸着量が 3 mol / kg 未満であり炭酸ガス分離回収量が 2.5 mol / kg 以上である請求項 3 記載の組成物。

【請求項 5】

炭酸ガス分離回収組成物がピュアシリカゼオライトを含む請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 6】

ピュアシリカゼオライトが CHA 型である請求項 5 記載の組成物。

【請求項 7】

水酸化有機アミンが水酸化 N, N, N - トリメチル - 1 - アダマンタンアミンである請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 8】

シリカの供給源として、コロイダルシリカ、ヒュームドシリカ、オルトケイ酸テトラエチル及びオルトケイ酸テトラプロピルからなる群から選ばれる 1 または 2 以上を使用する請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 9】

加熱処理工程が、請求項 1 に記載の原料組成物を、130 ~ 200 で 12 ~ 30 時間加熱することを特徴とする請求項 2 ~ 8 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 10】

シリカ、水酸化有機アミン、水およびフッ化水素酸を含有する原料組成物から炭酸ガス分離回収組成物を製造する製造方法であって、

前記シリカ 100 モル部に対し、前記水酸化有機アミンの含有量が 7 ~ 40 モル部であり、前記水の含有量が 50 ~ 200 モル部である原料組成物を調製する工程と、

前記原料組成物を加熱処理する工程とを含むことを特徴とする炭酸ガス分離回収組成物の製造方法。

【請求項 11】

フッ化水素酸 / 水酸化有機アミンのモル比が、0.5 ~ 1.5 であることを特徴とする請求項 10 に記載の炭酸ガス分離回収組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、優れた撥水性と、炭酸ガス分離回収能を維持しつつ、製造コストが低い炭酸ガス分離回収組成物製造を可能にする原料組成物、並びに該原料組成物を用いて製造される工業的に有利な炭酸ガス分離回収組成物を提供する。

【背景技術】

【0002】

炭酸ガス（以下、CO₂と略称する）は、生物の呼気をはじめ、燃焼廃棄物、あるいは火力発電所、製鉄プラント及びセメントプラント、天然ガス回収プラント等から発生する

10

20

30

40

50

排気ガス中に多量に含まれ、現在、 CO_2 に起因する地球の温室効果が問題視されている。

そのため、種々の CO_2 吸着剤を用いた排ガスの処理方法が提案されており、ゼオライト系吸着剤を用いて、物理吸着による加圧吸着 - 減圧脱着を利用して、例えば CO_2 含有排気ガスから CO_2 を吸着除去する排ガスの処理方法が提案されている。

【0003】

ゼオライトは、その多くが、アルカリ又はアルカリ土類金属のアルミノケイ酸塩からなり、 SiO_4 および AlO_4 の正四面体が酸素を共有して結合した三次元網状構造を基本的骨格構造としており、多数の形態の結晶構造が知られ、ANA、CHA、ERI、GIS、KFI、LTAといった結晶構造が異なる数多くの型（種類）が存在する。このようなゼオライトは、それぞれ固有の細孔構造、細孔径、表面電場、イオン交換能、吸着特性、固体酸性度などの特性を持っており、これらの特性から乾燥剤、吸着剤、分子ふるい、吸着分離、イオン交換剤、触媒、肥料添加剤、土壌改質改良剤、充填剤など極めて工業的に利用範囲が広く、産業上有用な材料のひとつである。

10

【0004】

中でもCHA型ゼオライト（チャバサイト型ゼオライト）は、その細孔径と骨格密度が小さいことから、二酸化炭素（ CO_2 ）やメタン（ CH_4 ）、メタノール（ CH_3OH ）のような比較的小さい軽質炭化水素分子を選択的に高圧条件においても吸着することが可能であるため、これらの分子を選択的に分離し得るガス分離膜や吸着剤等としての用途が期待されている。

20

【0005】

しかし、多用されているゼオライト系吸着剤は、水分に対する吸着能が著しく大きいため、 CO_2 を含有する排ガス中に水分が共存する場合には、水分の吸着により CO_2 に対する吸着能が著しく損なわれ、 CO_2 吸着量が著しく低下する。したがって、水分に対する吸着能が少なく、 CO_2 吸着能に優れたゼオライト系吸着剤の出現が望まれた。

【0006】

一方、ゼオライトの化学的・物理的性質を改変するために、主たる成分がシリカのみからなりアルミニウム成分を含まないピュアシリカゼオライトの合成が試みられている。ピュアシリカゼオライトは、例えば、結晶構造を形成させるための鑄型となる物質（構造規定剤と称される）と、ケイ素源と他の所定成分とを水の存在下に加熱加圧処理して得られ、アルミノケイ酸塩からなる通常のゼオライトがもつ親水性が失われるので疎水性が強くなり、その結果、耐熱、耐酸性に優れるといった特徴を有する。そのため、ピュアシリカゼオライトは燃焼排ガス等の水蒸気を多く含む気体からの二酸化炭素吸着分離や、触媒機能付与等、用途の拡大が見込まれ、将来的な工業的有用性が期待されている。

30

【0007】

例えば、特許文献1および非特許文献1には、工業的に有利なCHA型ピュアシリカゼオライトの製造方法が開示されている。しかしながら、この方法では、高価な前記構造規定剤等を多量に使用することが必須とされ、さらなるコスト削減を可能とする工業的に有利な製造方法の出現が望まれていた。また、特許文献2には前記構造規定剤の使用量の少ないCHA型ゼオライトの製造方法が開示されているが、原料として結晶化剤としても作用する酸化アルミニウムを加えるため、CHA型ゼオライト骨格中にアルミニウムが取り込まれた結晶性のアルミナシリケートとしてのCHA型ゼオライトしか得ることができない。これは、水熱合成条件下で溶解したアルミニウムイオンがゼオライト結晶形成を促進する結晶化剤として作用するためであり、アルミニウムの使用量が多ければ有機構造規定剤の使用量を削減できるが、その分ゼオライト骨格中にアルミニウムの含有量が多くなってしまふ。したがって、アルミニウムを含有しないピュアシリカゼオライトの製造方法に関しては、結晶化剤となる有機構造規定剤を大量に使用する必要があった。また、非特許文献1では原料組成物にフッ化水素酸を添加する前の組成物の水分量を $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 3.0$ としているが、これ以上水分量を少なくすると、原料組成物が均一な組成のゲル状態を保つことができず、乾燥した粉末状となってしまうため、その後の加熱処理がうま

40

50

く行われずピュアシリカゼオライトが得られていなかった。

また、特許文献3には、CO₂を含有する高压ガスをCHA型又はSTT型のピュアシリカゼオライトで処理すると、従来のゼオライトと比較してCO₂分離量が向上することが記載されている。しかしながら、この方法においても、高価な前記構造規定剤を多量に使用する必要があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開2009-114007号公報

【特許文献2】国際公開第2010/098473号

【特許文献3】特許第5186410号

【非特許文献】

【0009】

【非特許文献1】M.J.Diaz-Cabanas, P.A.Barrett, M.A.Cambor, Chemical Communications, Royal Society of Chemistry, 1881 (1998)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、上記現状に鑑み、原料である構造規定剤（例えば、水酸化有機アミン）の使用量を削減し、低コストかつ高品質なピュアシリカゼオライトを提供し、該ピュアシリカゼオライトを使用した、水蒸気吸着量が少なく、優れたCO₂分離回収能を有する、CO₂分離回収組成物を製造するための原料組成物、並びに該原料組成物から製造される工業的に有利なCO₂分離回収組成物を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、驚くべきことに、ピュアシリカゼオライトの原料組成物中の水の含有量を、従来技術とは異なる特定の範囲に設定することで、ピュアシリカゼオライトの原料組成物中の水酸化有機アミンの含有量を著しく削減することができ、該ピュアシリカゼオライトは水蒸気吸着量が少なく優れたCO₂分離回収能を有することを見出し、さらに検討を重ねて本発明を完成した。

【0012】

即ち、本発明は、以下のCO₂分離回収組成物等に関する。

[1]シリカ、水酸化有機アミン、水およびフッ化水素酸を含有する炭酸ガス分離回収組成物製造のための原料組成物において、シリカ100モル部に対して水酸化有機アミンの含有量が7～40モル部であり、水の含有量が50～200モル部であることを特徴とする炭酸ガス分離回収組成物製造のための原料組成物。

[2]フッ化水素酸/水酸化有機アミンのモル比が、0.5～1.5であることを特徴とする前記[1]に記載の炭酸ガス分離回収組成物製造のための原料組成物。

[3]前記[1]に記載の原料組成物を加熱処理工程に付して製造される炭酸ガス分離回収組成物。

[4]炭酸ガス分離回収組成物の水蒸気吸着量が3mol/kg未満であり炭酸ガス分離回収量が2.5mol/kg以上である前記[3]記載の組成物。

[5]炭酸ガス分離回収組成物がピュアシリカゼオライトを含む前記[1]～[4]のいずれかに記載の組成物。

[6]ピュアシリカゼオライトがCHA型である前記[5]記載の組成物。

[7]水酸化有機アミンが水酸化N,N,N-トリメチル-1-アダマンタンアミンである前記[1]～[6]のいずれかに記載の組成物。

[8]シリカの供給源として、コロイダルシリカ、ヒュームドシリカ、オルトケイ酸テトラエチル及びオルトケイ酸テトラプロピルからなる群から選ばれる1または2以上を使用する前記[1]～[7]のいずれかに記載の組成物。

10

20

30

40

50

[9]加熱処理工程が、前記[1]に記載の原料組成物を、130 ~ 200 で12 ~ 30時間加熱することを特徴とする前記[2] ~ [8]のいずれかに記載の組成物。

[1 0]シリカ、水酸化有機アミン、水およびフッ化水素酸を含有する原料組成物から炭酸ガス分離回収組成物を製造する製造方法であって、

前記シリカ100モル部に対し、前記水酸化有機アミンの含有量が7 ~ 40モル部であり、前記水の含有量が50 ~ 200モル部である原料組成物を調製する工程と、

前記原料組成物を加熱処理する工程とを含むことを特徴とする炭酸ガス分離回収組成物の製造方法。

[1 1]フッ化水素酸 / 水酸化有機アミンのモル比が、0.5 ~ 1.5であることを特徴とする前記[1 0]に記載の炭酸ガス分離回収組成物の製造方法。

10

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、従来のCO₂分離回収剤に比べて、原料である構造規定剤（水酸化有機アミン）の使用量が少ないため、低コストでCO₂を分離回収することができる。それに伴い、同時に使用するフッ化水素酸の使用量も抑制することができ、低コストを更に達成できる。また、本発明のCO₂分離回収組成物は、水蒸気吸着量が少ないため、CO₂を吸着する際の水分の影響を受けにくく、従来の優れたCO₂分離回収剤の水蒸気撥水性、CO₂吸着量、CO₂分離回収量を損なうことなく、効率良くCO₂を分離回収することができる。すなわち、本発明によるCO₂分離回収組成物の水蒸気吸着量は、CHA型の場合、3mol/kg未満、好ましくは、2.5mol/kg未満、さらに好ましくは2mol/kg未満に達することができ、CO₂分離回収量は、2.5mol/kg以上に達することができる。（特許第5186410号には、CHA型の水蒸気吸着量が、3.5mol/kgの記載がある。）

20

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】実施例1のピュアシリカゼオライト結晶の組織構造を示す走査型電子顕微鏡写真である。

【図2】実施例1の粉末X線回析チャートである。

【図3】実施例5のピュアシリカゼオライト結晶の組織構造を示す走査型電子顕微鏡写真である。

30

【図4】実施例5の粉末X線回析チャートである。

【図5】比較例1のピュアシリカゼオライト結晶の組織構造を示す走査型電子顕微鏡写真である。

【図6】比較例1の粉末X線回析チャートである。

【図7】比較例2のピュアシリカゼオライト結晶の組織構造を示す走査型電子顕微鏡写真である。

【図8】比較例2の粉末X線回析チャートである。

【図9】比較例3のピュアシリカゼオライト結晶の組織構造を示す走査型電子顕微鏡写真である。

40

【図10】比較例3の粉末X線回析チャートである。

【発明を実施するための形態】

【0015】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のCO₂分離回収組成物によって工業的に処理されるCO₂含有ガスは、特に限定されず、例えば、IGCC（ガス化複合発電）設備から発生するガス、採掘天然ガス等によって例示されるが、常圧排ガスを昇圧したガス等も含め、大気圧を超える、CO₂を含有するガスであれば好ましい。前記CO₂含有ガスは、水蒸気、CO₂以外にN₂、CH₄等を含んでいてもよい。

【0016】

本発明のCO₂分離回収組成物製造のための原料組成物は、シリカ、水酸化有機アミン

50

、水及びフッ化水素酸を含有する。

本発明に使用されるシリカとして、二酸化ケイ素又は二酸化ケイ素の水和物等が挙げられる。

前記原料組成物に含有されるシリカの供給源としては、特に限定されないが、例えば、コロイダルシリカ、ヒュームドシリカ、オルトケイ酸テトラエチル、オルトケイ酸テトラメチル及びオルトケイ酸テトラプロピル等が好ましく挙げられる。これらは単独で使用してもよく、又は2種以上を使用してもよい。

【0017】

特に、シリカの供給源として、コロイダルシリカ、ヒュームドシリカ等を用いた場合、製造工程において加水分解が不要であり、また、製造されたゼオライトの水蒸気吸着量及び格子欠陥率が大幅に低減されるため好ましい。前記原料組成物に含有されるシリカは、前記原料組成物の調製上、微粉末状であることが好ましい。そのため、生産・入手の安定性の面から、非晶質のシリカが好ましく用いられる。

10

【0018】

前記オルトケイ酸テトラエチル、オルトケイ酸テトラメチル及びオルトケイ酸テトラプロピル等、加水分解によりシリカを生成しうるアルコキシドをシリカ源として本発明の原料組成物を調製した場合でも大幅に水酸化有機アミンの使用量を削減でき、本発明のCO₂分離回収組成物製造のための原料組成物を得ることが出来る。

【0019】

前記原料組成物の具体的な調製に当たり、シリカの供給源としては、最初から水を含有しているコロイド状シリカゾル（以下、コロイダルシリカともいう。）を用いても良い。該コロイド状シリカゾルとしては、市販品を用いてもよく、市販品の水分を適宜調整して用いてもよい。また、微粉末状シリカ（例えば、非晶質であるヒュームドシリカ、粒径約2～500nm）を直接、水酸化有機アミン粉末とフッ化水素酸とを混合した後に水と混合して用いてもよく、先に水に分散してコロイド状シリカゾルとして用いてもよい。ここに、コロイド状シリカゾルとはシリカが水に分散されてゾルを形成しているものをいう。コロイド状シリカゾルの市販品は安価で、本発明においては取扱いに便利であり、好ましい。

20

【0020】

また、前記オルトケイ酸テトラエチル、オルトケイ酸テトラメチル及びオルトケイ酸テトラプロピル等をシリカ源として用いる場合は、例えば、水酸化有機アミンの存在下、室温で攪拌することにより、反応器内で該シリカ源を加水分解しシリカを遊離して用いることができる。また、加水分解の副生成物として生成したアルコールは、その後の濃縮処理工程で除くことができる。従って、特別に複雑な処理を行うことなく前記シリカ源を本発明に適用することが可能である。

30

【0021】

前記原料組成物に含有される水酸化有機アミンは、ピュアシリカゼオライトの合成における構造規定剤、即ち、ピュアシリカゼオライトの結晶構造を形成させるための鑄型を構成することができるものであれば、特に限定されない。水酸化有機アミンは、例えば、水酸化N,N,N-トリメチル-1-アダマンタンアミン、二水酸化ヘキサメトニウム、等が挙げられる。これらは単独で使用してもよく、又は2種以上使用してもよい。また、水酸化有機アミンは、好ましくは、水酸化N,N,N-トリメチル-1-アダマンタンアミン、二水酸化ヘキサメトニウム等である。水酸化有機アミンは、粉末で用いても良く、水溶液として用いても良いが、使用量の調節が容易である等の点からは、水溶液として用いることが好ましい。

40

【0022】

前記原料組成物に含有される前記水酸化有機アミンの含有量は、前記コロイダルシリカに含有されるシリカ(SiO₂)100モル部に対し、約7～40モル部であり、好ましくは、約10～25モル部である。また、前記原料組成物に含有される水の含有量は、前記コロイダルシリカに含有されるシリカ(SiO₂)100モル部に対し、約50～20

50

0モル部であり、好ましくは、約100～160モル部である。前記水酸化有機アミンの含有量が約50モル部を超えると、ピュアシリカゼオライトの形成はできるが、水蒸気吸着量やCO₂分離回収量という性能に関する面で、安定したものが出来にくくなり、約7モル部を下回ると、構造規定剤としての水酸化有機アミンが不足してピュアシリカゼオライトを形成させることができなくなり、或いは、ピュアシリカゼオライトの収率が非常に低くなるため好ましくない。

【0023】

一方、水がシリカ100部に対して200モル部を超えると、原料組成物中のシリカ(SiO₂)濃度が薄すぎるために、ピュアシリカゼオライトが生成する速度が遅くなり、ピュアシリカゼオライトの収率が非常に低くなるため好ましくない。さらに、シリカの量に対して水の量が増加すると、ピュアシリカゼオライトの結晶化が起こらなくなる。一方、水がシリカ100部に対して50モル部未満になると、原料組成物中のシリカ濃度が高すぎるために、反応容器中がその後の加熱処理に適した条件とならず、結晶化しない未反応のシリカ成分が大量に残存し、ピュアシリカゼオライトの収率が非常に低くなるため好ましくない。さらに、シリカの量に対して水の量が減少すると、ピュアシリカゼオライトの結晶化が起こらなくなる。

10

【0024】

前記原料組成物に含有される水は、原料としてコロイド状シリカゾルを用いる場合、該シリカゾルに含有される水を供給源としてもよい。また、低濃度のフッ化水素酸を使用する場合、該フッ化水素酸に含有される水を供給源としてもよい。コロイド状シリカゾル及び/又はフッ化水素酸に含有される水を、前記原料組成物に含有される水の供給源とし、他に別途の水を加えずに、前記原料組成物を調製してもよい。前記原料組成物中の水の含有量は、シリカ源、水酸化有機アミン及びフッ化水素酸の混合過程で調節してもよく、混合後、蒸発及び/又は添加により調節してもよい。

20

【0025】

前記原料組成物に含有されるフッ化水素酸は、市販されている化合物を使用することができるし、それをさらに任意の方法で精製して使っても良い。フッ化水素酸は、例えば、和光純薬株式会社製のものが挙げられる。

前記フッ化水素酸の使用量は、特に限定されないが、通常、フッ化水素酸/水酸化有機アミンのモル比が、0.5～1.5であり、最も好ましくは、1～1.25である。

30

【0026】

水酸化有機アミンは、強アルカリ性であるが、ピュアシリカゼオライトを形成させるためには、前記原料組成物に後述する加熱処理を施す際のpHは、中性付近が好ましい。フッ化水素酸は前記pHの調整のため、及び、形成される結晶構造の特性改善のために用いられ、このため、水酸化有機アミンとフッ化水素酸(HF)とのモル比が重要であり、原料混合物のpHが中性付近となるよう、フッ化水素酸(HF)の量を、適宜上記の範囲から選定する。さらに必要ならば、酸、塩基などのpH調整剤を添加してもよい。フッ化水素酸(HF)の導入量を、適宜、万能試験紙(pH試験紙)にて中性となっていることを検証することにより確認することが好ましい。フッ化水素酸の濃度は特に限定されないが、通常、市販される高濃度品、例えば40～55質量%のものが用いられる。

40

【0027】

前記原料組成物の調製において、シリカ源、水酸化有機アミン及びフッ化水素酸を混合する方法及び順番は本発明の効果を妨げない限り特に限定されず、公知の混合方法を用いてよい。また、pHの緩衝剤としてアンモニア等を添加してもよく、前記フッ化水素酸の代わりにフッ化アンモニウムを用いても良い。アンモニアを加えることで、原料組成物の攪拌過程でアンモニアが蒸発するとともに加水分解がマイルドに進行し、均一な原料組成物を得られる。

【0028】

以上に前記原料組成物の調製について説明したが、他の特に好ましい態様としては、粉末の水酸化有機アミンと微粉末状のシリカとフッ化水素酸を混合した後に水を加えて、そ

50

の後は水分を蒸発させることなく上述の組成を有する前記原料組成物を調製する方法が挙げられる。

【0029】

本発明のCO₂分離回収組成物は、ピュアシリカゼオライトの他に、本発明の目的を達成し得る範囲内で、例えば、シリカ、アルミナなどの造粒するためのバインダーや焼結助剤などの添加剤を含有していてもよい。

【0030】

ゼオライトは、通常、アルカリ（土類）金属のアルミノケイ酸塩からなり、SiO₄及びAlO₄の正四面体が酸素を共有して結合した三次元網状構造を基本的骨格構造とするが、本発明のCO₂分離回収組成物においては、主たる成分がシリカのみからなりアルミニウム成分を実質的に含まないピュアシリカゼオライトを用いることを重要な特徴とする。但し、該CO₂分離回収組成物は、ピュアシリカゼオライトの合成過程などにおいて、不純物としてアルミニウム成分が含有されたものであってもよい。通常、AlO₄に対するSiO₄のモル比SiO₂/Al₂O₃が90以上のピュアシリカゼオライトが用いられる。

ピュアシリカゼオライトは、アルミノケイ酸塩からなる従来のゼオライトがもつ親水性が失われて疎水性が強くなり、その結果、耐酸性、耐熱性に優れるといった特徴を有する。

【0031】

本発明のCO₂分離回収組成物に使用されるピュアシリカゼオライトは、CHA型、STT型、DDR型、FER、FAU型、IHW型、UFI型、RHO型、BEA型、LTA型、SBS型、MFI型、SBE型、ISV型およびAFY型等が挙げられるが、ピュアシリカゼオライトであれば特にこれらに限られるものではない。

ピュアシリカゼオライトは、水蒸気の共存下であっても高压ガス中のCO₂の回収量が多い点でCHA型、STT型、DDR型、FER、FAU型、LTA型、SBS型およびIHW型が好ましく用いられ、細孔容積が大きいためCO₂吸着量が多く、その結果、CO₂の回収量が著しく多いという点でCHA型およびSTT型がより好ましく用いられ、CHA型がさらに好ましく用いられる。

【0032】

ピュアシリカゼオライトの製造方法は、特に限定されず、公知の方法によって製造することができるが、好ましくは、結晶構造を形成させるための鑄型となる物質（構造規定剤と称される）と、フッ化水素酸とケイ素源等とを水の存在下に加熱加圧処理（水熱合成）する方法である。

また、ピュアシリカゼオライトは、吸着剤として劣化が生じた後、加熱・焼成により再生したものを使用してもよい。

【0033】

ピュアシリカゼオライトは、上述のようにして調製した前記原料組成物を、加熱処理することにより、好適に製造することができる。

加熱処理方法は、特に限定されないが、上述のように調製した前記原料組成物を、約130～200で加熱処理することによって、ピュアシリカゼオライトが合成できる。加熱処理方法としては、本発明の効果を妨げない限り特に限定されないが、例えば、溶解-析出機構により溶液内で核生成に続き結晶成長が起こるため、得られる生成物は高い結晶性を有し、一つの結晶内での組成的均一性が高く、連続合成が可能であり、低温で短時間の反応により粉末が合成できる等の点から、水熱合成が好ましく挙げられる。ここで水熱合成とは、一般に高温・高压下に、水の存在下で行われる物質の合成法の総称であり、ゼオライトは多くの場合この方法により合成される。

【0034】

前記原料組成物の加熱処理温度は、約130～200の範囲内とするのが好ましく、約150～200の範囲内とすることがより好ましい。なお、加熱処理の温度が約130未満であると、ピュアシリカゼオライトを短時間で形成しない、又はピュアシリカゼオライトが生成しても収率が約30%に満たない、又はピュアシリカゼオライトと共に非

10

20

30

40

50

晶質シリカが生成する等の理由から好ましくない。一方、加熱処理温度の上限は特に限定されないが、製造コストが増加するため、200より低温が好ましい。

【0035】

前記原料組成物の加熱処理時間は、好ましくは、約12～30時間であり、極めて短時間でピュアシリカゼオライトが合成できる。収率及び製造コストの低減上、より好ましくは約12～24時間である。本発明においては、水とシリカとのモル比、好ましくは、更に水酸化有機アミンとシリカ、および水酸化有機アミンとフッ化水素酸のモル比が調製された前記原料組成物を用いることから、ピュアシリカゼオライトの生成が促進される。なお、加熱処理時間が、約12時間未満の場合は、ピュアシリカゼオライトが生成しない、又はピュアシリカゼオライトが生成しても収率が約30%に満たない、又はピュアシリカゼオライトと共に非晶質シリカが生成する等の理由から好ましくない。

10

【0036】

前記加熱処理は、好ましくは、ステンレス製オートクレーブ容器内に密閉されたフッ素樹脂製の容器内で行われ、加熱により自発的に生じた水蒸気等の膨張気体による加圧下で行われる。加圧時の圧力は特に限定されないが、好ましくは、約0.1～2MPaであり、より好ましくは約0.4～2MPaである。

【0037】

本発明のCO₂分離回収剤に使用されるピュアシリカゼオライトは、ゼオライトの結晶構造中に構造規定剤としての水酸化有機アミンが取り込まれたものであってもよく、酸化燃焼されたものであってもよい。

20

【0038】

上述のようにして製造したピュアシリカゼオライトは、更に加熱処理（焼成）して水酸化有機アミン由来構造を焼失させる工程を有していても良い。具体的には、前記加熱処理後、オートクレーブ容器内に形成した粉末状固体をオートクレーブ容器から取出し、水洗し、乾燥した後、大気中、電気炉で、約400～800、好ましくは約500～700まで昇温して約1～48時間、好ましくは約4～12時間保持することにより、ゼオライトの結晶構造中に取り込まれ、ピュアシリカゼオライトの結晶構造を形成させた鑄型である水酸化有機アミンを、酸化燃焼させて、すべてがシリカ成分からなる骨組みをもつ、多孔質構造のゼオライト結晶を製造するのが好ましい。

【0039】

得られた粉末結晶がピュアシリカゼオライトであることは、後述するピュアシリカゼオライト結晶の粉末X線回折等によって確認される。

30

上述したピュアシリカゼオライトの製造方法は、12～30時間の加熱処理時間において得られるピュアシリカゼオライトの収率が92%以上であるため、ピュアシリカゼオライトの工業的な製造方法として優れている。

【0040】

本発明のCO₂分離回収組成物は、従来公知の方法を用いて、高压ガス中のCO₂を吸着及び脱着させることができるものである。

一般に、CO₂を吸着するための吸着剤は圧力と温度によりCO₂を吸着する量が増減する。この性質を利用してCO₂を吸着・脱着させる方法には、圧力を変化させるPSA法（Pressure Swing Adsorption（圧力スイング吸着）法）、温度を変化させるTSA法（Thermal Swing Adsorption（温度スイング吸着）法）及び圧力変化に加えて温度変化も行うPTSA法（Pressure and Temperature Swing Adsorption（圧力温度スイング吸着）法）があり、本発明のCO₂分離回収組成物は、これらのいずれの方法にも使用できるものである。

40

【0041】

CO₂の吸着工程では、前記ピュアシリカゼオライトを充填した吸着塔に排ガスを供給し、CO₂を吸着させる。吸着における温度は、好ましくは約0～150、より好ましくは約1～60、圧力はCO₂分圧として約100～4000kPaが好ましく、約500～3000kPaがより好ましく、約800～2000kPaがさらに好ましい。ま

50

た、圧力は水蒸気分圧として、約 0.6 ~ 476 kPa が好ましく、約 0.6 ~ 20 kPa がより好ましく、約 0.6 ~ 4 kPa がさらに好ましい。CO₂ の脱着工程では、通常は、吸着塔を常温下または加熱下に減圧し、吸着した CO₂ を脱着し、CO₂ を飽和吸着したピュアシリカゼオライトを再生する。脱着における温度は、好ましくは約 1 ~ 200、より好ましくは約 15 ~ 140、圧力は約 1 ~ 500 kPa (約 0.01 ~ 5.0 気圧)、さらに好ましくは約 10 ~ 200 kPa (約 0.1 ~ 2.0 気圧) である。このようにして測定された CO₂ 吸着量から CO₂ 脱着量を差し引いた値を、CO₂ 分離回収量という。

【0042】

本発明は、上述した原料組成物及び CO₂ 分離回収組成物以外に、該原料組成物から CO₂ 分離回収組成物を製造する製造方法も含有するが、その製造方法については、上述にて CO₂ 分離回収組成物の取得方法として説明されているため、記載を割愛する。

10

【実施例】

【0043】

本発明を以下の実施例及び比較例によって具体的に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。尚、以下、収率を表わす % は、質量 % を意味する。

【0044】

(合成例 1 : 水酸化 N, N, N, - トリメチル - 1 - アダマンタンアミン (TMA da OH) の合成)

1 - アダマンタンアミン 4.667 g (アルドリッチ社製) にクロロホルム 50 g を加え、室温で完全に溶解させた後、炭酸カリウム 11.350 g を加えた。フラスコ内を N₂ で置換し溶液全体を十分に 30 分ほど冷却し、CH₃I 13.14 g を加え 1 日間十分に攪拌を行った。さらに CH₃I を 6.5 g 加え 10 日間十分に攪拌させた。この溶液をろ紙 5A を用いてろ過し K₂CO₃ を除去したのち、ろ液に含まれるクロロホルム溶媒をロータリーエバポレーターで蒸発乾固させた。その後、生成物にメタノールをゆっくり加え還流温度にて完全に生成物を溶解させたのち室温までゆっくりと放冷し再結晶を行うと、小さな白い薄片の結晶 (TMA da I) が析出した。ろ紙 5A にてろ過を行い、ろ過物を陰イオン交換樹脂に入れ、テフロン棒にてかき混ぜ一晚静置させ、水溶媒をロータリーエバポレーターで蒸発乾固させて、TMA da OH を得た。得られた TMA da OH の NMR 分析と TMA da I の Liquid - Mass 分析の結果、生成物の純度が 98 % 以上であることを確認した。

20

30

【0045】

<ピュアシリカゼオライトの合成>

(実施例 1)

フッ素樹脂製容器を内筒としてセットしたステンレス製オートクレーブ (商品名 : ダブルリアクター RW - 20、株式会社ヒロ製、容積 20 ml) において、合成例 1 で作製した 1.664 g の水酸化 N, N, N, - トリメチル - 1 - アダマンタンアミン 2 モル濃度水溶液 (構造規定剤 (以下、SDA ともいう。)) と 2.5 g のシリカゾル (商品名 : コロイダルシリカ TM - 40、アルドリッチ社製、固形分 40 質量 %、Na⁺ 安定化剤を含む、シリカ平均粒径 22 nm) とを混合し、この混合液に 0.178 g のフッ化水素酸 (和光純薬株式会社製、HF 含有量 46.9 質量 % の HF 水溶液) を強く攪拌しながら加えた。このとき、水酸化 N, N, N, - トリメチル - 1 - アダマンタンアミン / シリカゾル中のシリカ (SiO₂) 成分モル比は 0.2、フッ化水素酸 (HF) / 水酸化 N, N, N, - トリメチル - 1 - アダマンタンアミンのモル比は 1.25 であった。

40

【0046】

この原料組成物の入ったフッ素樹脂性容器にフッ素樹脂被覆回転子を入れ、ホットスターラー (商品名 : REXIM RSH-6DR、アズワン株式会社製) 上で、設定温度を 100 にて保温しながら 350 rpm で攪拌した。容器内の組成物の質量が 2.101 g になるまで水を蒸発させ、本発明における粉末状の原料組成物を得た。このとき、水 / シリカゾル中のシリカ (SiO₂) 成分のモル比は 1.25 であった。

50

【0047】

ホットスターラーより取り外したオートクレーブ容器をステンレス製オートクレーブ内にセットし、175 で24時間、水熱合成を行った。水熱合成の圧力は約1MPaであった。加熱処理後、フッ素樹脂製容器内に粉末状固体が形成されていた。この粉末状固体を容器から取り出し、水洗し、乾燥した後、大気中、電気炉で1.0 /分の速度で680 まで昇温して12時間保持後、1 /分の速度で室温まで冷却した。

【0048】

次に、得られた粉末状固体の結晶相を粉末X線回折(RINT2000、リガク社製)で調べることで結晶相の評価を行い、結晶形態は走査型電子顕微鏡(S-5000、日立製作所)で観察して評価した。また、ゼオライト結晶の骨格を形成している元素の分析を誘導結合プラズマ発光分光分析(ICP-7000、島津製作所製)にて行った。

10

【0049】

粉末X線回折において、「CHA型ゼオライトの回折ピーク」とは、M.M.J. Treacy J.B. Higgins, Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites, Elsevier, 100(2001)に記載される回折ピークである。また、ゼオライトの結晶は、X線回折において、 $2\theta = 18 \sim 30^\circ$ (CuK α)の領域にかけて、非晶質シリカを示すブロードなハローのみで明瞭なピークを確認できない場合を非晶質、僅かでもCHA型ゼオライトのピークが認められた場合を結晶化途上、また、CHA型ゼオライトを示すピークが明瞭に認められ、ハローがない場合を完全結晶とした。

20

【0050】

また、誘導結合プラズマ発光分光分析による、ゼオライト結晶の元素分析は、作製したゼオライト結晶を、アルカリ水溶液に溶解させて作製した溶液の元素濃度を測定することにより求めた。具体的には、20mlのフッ素樹脂製のオートクレーブ容器に、作製した0.08gのゼオライト粉末を3.0規定2.0mlの水酸化ナトリウム水溶液に入れ攪拌させた後、90 で24時間加熱処理して、ゼオライト結晶を溶液に溶解させた。この濃厚溶液を0.5規定の水酸化ナトリウム水溶液で30倍に薄めて測定用の溶液を作製した。

【0051】

CHA型ピュアシリカゼオライト結晶の粉末X線回折の結果、CHA型ゼオライトの回折ピークのみが明瞭に検出され、 $2\theta = 18 \sim 30^\circ$ (CuK α)の領域に掛けてハローは認められなかった。また、誘導結合プラズマ発光分光分析により、ゼオライト結晶の骨格を形成している元素は、シリコンのみであり、作製容器からのアルミニウム等の不純物の導入は認められなかった。即ち、CHA型ピュアシリカゼオライトの完全結晶が得られた。また、粉末状固体を走査型電子顕微鏡で観察したところ、1辺の長さが約10 μ mのほぼ立方体形状の菱面体晶の単体及び集合体であり、これがCHA型ピュアシリカゼオライト結晶の単結晶及び集合体であることを確認できた。図1は作製したCHA型ピュアシリカゼオライト結晶の走査型電子顕微鏡写真である。また、図2は粉末X線回折により得られた回折チャートである。CHA型ピュアシリカゼオライトの収率は、原料シリカゾル中のシリカに対し95%であった。

30

40

【0052】

(実施例2)

実施例1において、表1に記載の通り、原料組成物中の各成分の含有量を変更した以外は実施例1と同様の操作を行なった。その結果、それぞれ非常に良好なピュアシリカゼオライトが得られた。

【0053】

(実施例3)

実施例1において、シリカゾルの種類を「コロイダルシリカAS-40(アルドリッチ社製、固形分純度40質量%、NH $_4^+$ 安定化剤を含む、シリカ平均粒径22nm)」に変更し、反応に使用するフッ素樹脂製のオートクレーブ容器を、フッ素樹脂製のオートク

50

レーブ容器(商品名: R D V - T M、三愛科学社製、容積 1 0 0 m l)に変更して大きくし、表 1 に記載の通り、原料組成物中の各成分の含有量を変更した以外は実施例 1 と同様の操作を行なった。その結果、非常に良好なピュアシリカゼオライトが得られた。

【 0 0 5 4 】

(実施例 4)

実施例 1 において、表 1 に記載の通り、原料組成物中の各成分の含有量を変更した以外は実施例 1 と同様の操作を行なった。その結果、それぞれ非常に良好なピュアシリカゼオライトが得られた。

【 0 0 5 5 】

(実施例 5)

フッ素樹脂製のオートクレーブ容器(商品名: ダブルリアクター R W - 2 0、株式会社ヒコ製、容積 2 0 m l)に、1 - アダマンタンアミン(アルドリッチ社製)から作製した水酸化 N, N, N, - トリメチル - 1 - アダマンタンアミン 2 モル水溶液 1 . 1 7 0 g と水 8 . 1 5 7 g を加え 1 0 分攪拌混合し、これにテトラエチルオルトシリケート(アルドリッチ社製、純度 9 8 質量%) 2 . 4 8 g を加え、この原料組成物の入ったオートクレーブ容器にフッ素樹脂被覆磁性回転子を入れ、ホットスターラー(商品名: R E X I M R S H - 6 D R、アズワン株式会社製)上にセットし、まず、室温にて 1 時間以上、4 0 0 ~ 5 0 0 r p m で攪拌し、テトラエチルオルトシリケート(以下、T E O S ともいう。)の加水分解を促進させた。

【 0 0 5 6 】

次に、磁性回転子の速度を 3 5 0 r p m に落とし、ホットプレートの表面温度を 1 1 0 にセットし、前記オートクレーブ容器の周囲をガラス繊維織布(厚さ 1 . 5 m m、巾 5 0 m m)にて二重巻きに保温し、細いステンレスチューブ(外径 1 . 0 m m、内径 0 . 5 m m)のから窒素ガスをオートクレーブ容器内部に液面より 2 0 m m の高さより約 1 5 0 ~ 2 0 0 m l / 分の速度で吹き付けながら水分の蒸発を促進させ、組成物がおおよそ 1 . 9 6 5 g になるよう濃縮乾燥した。オートクレーブテフロン容器を室温まで乾燥した後、内容物をきれいに掻き取り、小型粉砕機(サンプルミル: S K - M 型、協立理工株式会社)にて粉末状に砕いた。再びオートクレーブ用テフロン容器に粉砕した組成物を入れ、テフロン製攪拌棒にて内部を掻き混ぜながらフッ化水素酸 0 . 1 2 5 4 g (和光純薬株式会社製、4 6 . 9 質量%)を少しずつ加え、水酸化 N, N, N, - トリメチル - 1 - アダマンタンアミンを中和した。その後、再びホットプレートの表面温度を 1 1 0 にセットし、前記と同様な方法にて加熱乾燥し、組成物の質量が 1 . 1 . 4 7 0 g 以下になるよう乾燥し、室温まで冷却後、水を添加して所定の質量(1 . 4 7 0 g)にした。このとき、水酸化 N, N, N, - トリメチル - 1 - アダマンタンアミンフッ素酸塩/シリカ(S i O₂)成分モル比は 0 . 2、フッ化水素酸(H F) / 水酸化 N, N, N, - トリメチル - 1 - アダマンタンアミンのモル比は 1 . 2 5、水/シリカ(S i O₂)のモル比は 1 . 3 であった。

【 0 0 5 7 】

ホットスターラーより取り外したフッ素樹脂製容器をステンレス製オートクレーブ内にセットし、1 5 0 で 2 4 時間、水熱合成を行った。水熱合成の圧力は約 1 M P a であった。加熱処理後、フッ素樹脂製容器内に粉末状固体が形成されていた。この粉末状固体を容器から取り出し、水洗し、乾燥した後、大気中、電気炉で 1 . 0 / 分の速度で 6 8 0 まで昇温して 1 2 時間保持後、1 / 分の速度で室温まで冷却した。以下、実施例 1 と同様の操作により得られた粉末状固体について得られた粉末状固体について実施例 1 と同様の分析を行った。

【 0 0 5 8 】

C H A 型ピュアシリカゼオライト結晶の粉末 X 線回折の結果、C H A 型ゼオライトの回折ピークのみが明瞭に検出され、 $2\theta = 18 \sim 30^\circ$ (C u K α) の領域に掛けてハローは認められず、C H A 型ピュアシリカゼオライト結晶の単結晶及び集合体であることを確認できた。図 3 は作製した C H A 型ピュアシリカゼオライト結晶の走査型電子顕微鏡写真である。また、図 4 は粉末 X 線回折により得られた回折チャートである。C H A 型ピュア

10

20

30

40

50

シリカゼオライトの収率は、原料シリカゾル中のシリカに対し96%であった。

【0059】

(実施例6)

実施例5において、表1に記載の通り、原料組成物中の各成分の含有量を変更した以外は実施例5と同様の操作を行なった。その結果、非常に良好なピュアシリカゼオライトが得られた。

【0060】

(比較例1)

実施例1において、表1に記載の通り、原料組成物中の各成分の含有量を変更した以外は実施例1と同様の操作を行なった。その結果、ピュアシリカCHAとは異なる結晶が多数生成し、合成は不良であった。

図5は比較例1で作製した結晶の走査型電子顕微鏡写真である。同様に、図6は粉末X線回折により得られた回折チャートである。

【0061】

(比較例2)

実施例1において、表1に記載の通り、原料組成物中の各成分の含有量を変更した以外は実施例1と同様の操作を行なった。その結果、ピュアシリカCHAとは異なる非結晶が多数生成し、X線回折においてもハローピークが観察され、合成は全く不良であった。

図7は比較例2で作製した結晶の走査型電子顕微鏡写真である。同様に、図8は粉末X線回折により得られた回折チャートである。

【0062】

(比較例3)

実施例5において、表1に記載の通り、原料組成物中の各成分の含有量を変更した以外は実施例5と同様の操作を行なった。その結果、ピュアシリカCHAとは異なる結晶が多数生成し、合成は不良であった。

図9は比較例3で作製した結晶の走査型電子顕微鏡写真である。同様に、図10は粉末X線回折により得られた回折チャートである。

【0063】

(比較例4)

実施例5において、表1に記載の通り、原料組成物中の各成分の含有量を変更した以外は実施例5と同様の操作を行なった。その結果、ピュアシリカCHAとは異なる結晶が多数生成し、合成は不良であった。

【0064】

(比較例5)

実施例5において、水熱合成時の温度を175とし、表1に記載の通り、原料組成物中の各成分の含有量を変更した以外は実施例5と同様の操作を行なった。その結果、ピュアシリカCHAとは異なる結晶が多数生成し、合成は不良であった。

【0065】

(比較例6)

フッ素樹脂製のオートクレーブ容器(商品名:ダブルリアクターRW-20、株式会社ヒコ製、容積20ml)において、1-アダマンタンアミン(アルドリッチ社製)から作製した0.43gの水酸化N、N、N-トリメチル-1-アダマンタンアミン粉末と、0.28gのシリカゾル(商品名:コロイダルシリカAS-40、アルドリッチ社製、固形分濃度40質量%)とを軽くかき混ぜて混合し、この混合液に87mgのフッ化水素酸(和光純薬株式会社製、46.9質量%)を、強く攪拌しながら加え、万能試験紙(pH試験紙)にて、この組成物が中性であることを確認した。

この原料粉末組成物の入ったオートクレーブ容器にフッ素樹脂被覆の回転子を入れ、ホットスターラー(商品名:プログラムホットスターラーDP-2M、アズワン株式会社製)上にセットし、設定温度を90とし、800rpmで攪拌させた。その上からガラス容器(商品名:BELLAJARV KU-500、有限会社桐山製作所製)を被せ、

10

20

30

40

50

アスピレーター（商品名：ポータブルアスピレーターMDA-015、アルバック機工株式会社製）により、減圧乾燥させた。その後ガラス容器からオートクレーブ容器を取り出し、質量が0.75gになるまで減圧乾燥を続けて混合物を得た。このとき、水/シリカゾル中のシリカ（ SiO_2 ）成分のモル比は5.9であった。

【0066】

ホットスターラーより取り外したオートクレーブ容器をステンレス製耐熱容器に移し、175℃で16時間、水熱合成を行った。加熱処理後、オートクレーブ容器内に粉末状固体が形成されていた。この粉末状固体をオートクレーブ容器から取出し、水洗し、乾燥した後、大気中、電気炉で1.0℃/分の速度で580℃まで昇温して12時間保持後、1℃/分の速度で室温まで冷却した。その結果、良好なピュアシリカゼオライトが得られた。

10

【0067】

前記各実施例及び比較例で得られた結晶に含まれる成分のモル比及び得られた結晶の評価結果を表1に示した。前記結晶の評価は、前記粉末X線回折により得られたピークにより行った。評価基準は、「○：非常に良好（目的構造のピークのみが観察された。）」、「△：良好（目的構造のピークがメインピークとして観察され、わずかに他のピークも観察された。）」、「×：悪い（目的構造のピークと他のピークとが同程度観察された。）」、「×：合成不可（目的構造のピークよりも他のピークの方が大きかった。）」である。

【0068】

上述のようにして各実施例及び比較例で得られたゼオライトを用いて、水蒸気吸着量、 CO_2 分離回収量について種々測定した結果を表1に示した。尚、ゼオライトの性能試験を行うために使用する試験装置は、ゼオライトを含有する吸着剤充填用容器、原料ガスボンベ、真空ポンプ、切り替え弁から構成され、シーケンスコントローラーで所定の切り替え弁を開閉することにより、一定温度・圧力条件での CO_2 の吸着/脱着等の試験が可能となっている。

20

本発明の CO_2 分離回収組成物が、水蒸気吸着量が 3 mol/kg 未満であって、 CO_2 分離回収量が 2.5 mol/kg 以上であることは、以下の方法により確認することができる。

【0069】

<水蒸気吸着量の測定>

上記実施例1~6、及び比較例6で得られたゼオライトに関して、自動ガス/蒸気吸着量測定装置Belsorp18-plus（日本ベル株式会社製）を用い、定容法によって、高精度のダイヤフラム圧力センサーを使用し、飽和蒸気圧での水蒸気の吸着量を測定し、水蒸気の単成分吸着等温線を以下の条件で作成し、算出した。

- ・サンプル重量：0.6g~1.8g
- ・測定温度：40℃
- ・前処理：200℃で8時間真空排気（1.0℃/分で昇温）
- ・測定条件：吸着平衡 500sec
 - ：吸着温度 40℃
 - ：飽和蒸気圧 7.377kPa
 - ：初期導入圧 0.400kPa
 - ：最大吸着圧 $P/P_0 = 0.9$
 - ：最小脱着圧 $P/P_0 = 0.05$

40

結果を表1に示す。実施例1~6のピュアシリカゼオライトは、40℃において、比較例6のゼオライトと比較して水蒸気吸着量が少ないことが明らかとなった。すなわち、比較例6の水蒸気吸着量は約 3.5 mol/kg （40℃、97kPa）であるのに対し、実施例1~6の飽和吸着量はいずれも約 3.0 mol/kg （40℃、97kPa）未満となった。

原料組成物中の水酸化有機アミン含有量が従来のピュアシリカゼオライトと比較して少

50

ないにもかかわらず、実施例 1 ~ 5 のピュアシリカゼオライトは、水蒸気吸着量が従来のピュアシリカゼオライトと比較して少ない結果となった。

【0070】

< CO₂ 分離回収量の測定 >

上記実施例 1 ~ 6 で得られたゼオライトに関して、高圧ガス 2 成分吸着装置（日本ベル株式会社、Belsorp HP）を用いて、測定温度 40 で CO₂ 吸着量を測定し、CO₂ 吸着等温線を作成した。本装置は通常の圧力変化により吸着量を求める容量法式のガス吸着装置に、天秤が設置された構造となっており、ガス吸着時の圧力変化と同時に重量変化も測定できるため、2 成分系でのガス吸着量の測定が可能となっている。また、水蒸気共存測定は水蒸気をあらかじめゼオライトに飽和吸着させたのち、CO₂ を導入するという手法をとった。

このようにして得られた水蒸気プレ吸着 - CO₂ 吸着等温線から CO₂ 分圧 1000 kPa の CO₂ 吸着量 (mol/kg) から 100 kPa の CO₂ 吸着量 (mol/kg) の差をローディング（ローディングとは、ここでは圧を上げて下げることを意味する）による CO₂ 分離回収量 (mol/kg) として計算した。結果を表 1 に示す。

< 前記方法の水蒸気共存下 CO₂ 吸着測定条件 >

- ・ サンプル重量：0.6 ~ 1.0 g
- ・ 測定温度：40
- ・ 水蒸気のプレ吸着：7.3 kPa
- ・ 測定圧(全圧)：0 ~ 2.0 MPa
- ・ CO₂ 回収量：1000 100 kPa (CO₂ 分圧) ローディング差回収量 mol / Kg

【0071】

また、上記比較例 6 で得られたゼオライトに関して、高圧ガス 2 成分吸着装置 MSB-BG-H 10R（日本ベル株式会社製）を用い、前記実施例 1 ~ 6 で得られたゼオライトを用いた場合と同様に、水蒸気共存下での CO₂ 吸着（2 成分同時吸着）測定を行った。本装置も通常の定容法のガス吸着量測定装置に磁気浮遊天秤を備えた構造となっており、定容法と重量法の組み合わせにより、両方から変化量を求め 2 成分のガス吸着量を測定し、吸着等温線を作成した。

- ・ サンプル重量：0.8 g ~ 1.0 g
- ・ 測定温度：40
- ・ 前処理：250 で 8 時間真空排気（5 / 分で昇温）
- ・ 測定圧力(全圧)：0 ~ 2.0 MPa
- ・ 水蒸気共存条件：事前に 40 での飽和水蒸気吸着後測定
- ・ CO₂ 回収量：1000 100 kPa (CO₂ 分圧) ローディング差回収量 mol / Kg

結果を表 1 に示す。実施例 1 ~ 6 のピュアシリカゼオライトは、40 において比較例 6 のゼオライトと比較して CO₂ 分離回収量を損なわないことが明らかとなった。すなわち、比較例 6 の CO₂ 分離回収量は約 2.5 mol / kg (1000 100 kPa ローディング差) であるのに対し、実施例 1 ~ 6 の CO₂ 吸着量はいずれも約 2.5 mol / kg (1000 100 kPa ローディング差回収量) 以上となった。

原料組成物中の水酸化有機アミン含有量が従来のピュアシリカゼオライトと比較して少ない実施例 1 ~ 5 のピュアシリカゼオライトは、従来のピュアシリカゼオライトの CO₂ 吸着量、CO₂ 分離回収量を損なわない結果となった。

また、水蒸気吸着量は、3 mol / kg 以下に抑えることができ、本願発明の実施で得られた炭酸ガス分離回収組成物は、水分の吸着により CO₂ の吸着能が著しく損なわれることが起こらず、CO₂ の吸着能を維持できる。

また、表 1 から分るように、本願発明の実施を行えば、炭酸ガス分離回収組成物の製造時に、高価な材料である水酸化有機アミンの使用量を大幅に抑えることができ、低コストを達成できる。また、水酸化有機アミンの使用量を抑えることが可能になった為に、フッ

化水素酸の使用量も抑えることができ、更なる低コストも達成できる。

【 0 0 7 2 】

【 表 1 】

各ゼオライトの水蒸気吸着量及びCO₂吸着量

	シリカ源	原料組成物中の各成分 (g)				合成条件 (モル部)				HF / SDA (モル比)	水熱合成温度 (°C)	CHA 収率 / 原料シリカ (質量%)	結晶評価	水蒸気吸着量 (mol/kg) (40°C, 97kPa)	CO ₂ 分離回収量 (mol/kg) (1000 → 100k Pa)
		SiO ₂	SDA	HF 溶液	原料組成物全体	SiO ₂	SDA	H F 溶液	水						
実施例 1	コロイダルシリカ	2.50	1.664	0.178	2.101	100	20	25	125	1.25	175	95	◎	2.60	3.0
実施例 2	コロイダルシリカ	2.50	3.329	0.285	2.811	100	40	40	130	1.00	175	96	◎	2.42	2.9
実施例 3	コロイダルシリカ	7.50	9.985	1.070	7.740	100	40	50	150	1.25	175	97	◎	2.66	3.0
実施例 4	コロイダルシリカ	2.50	0.832	0.089	1.746	100	10	12.5	130	1.25	175	96	◎	2.58	2.5
実施例 5	TEOS	2.48	1.170	0.125	1.470	100	20	25	130	1.25	175	96	◎	1.88	3.2
実施例 6	TEOS	2.48	0.582	0.063	1.224	100	10	12.5	130	1.25	150	95	○	2.95	3.0
比較例 1	コロイダルシリカ	2.50	3.328	0.357	3.919	100	40	50	500	1.25	175	95	×	—	—
比較例 2	コロイダルシリカ	2.50	3.328	0.357	6.018	100	40	50	1200	1.25	175	94	×	—	—
比較例 3	TEOS	2.48	1.164	0.124	2.438	100	20	25	590	1.25	150	96	×	—	—
比較例 4	TEOS	2.48	2.329	0.248	2.936	100	40	50	590	1.25	150	95	×	—	—
比較例 5	TEOS	2.48	1.164	0.124	2.438	100	20	25	590	1.25	175	94	×	—	—
比較例 6	コロイダルシリカ	0.28	0.43	0.087	0.75	100	110	110	590	1	175	98	◎	3.50	2.5

10

20

30

40

50

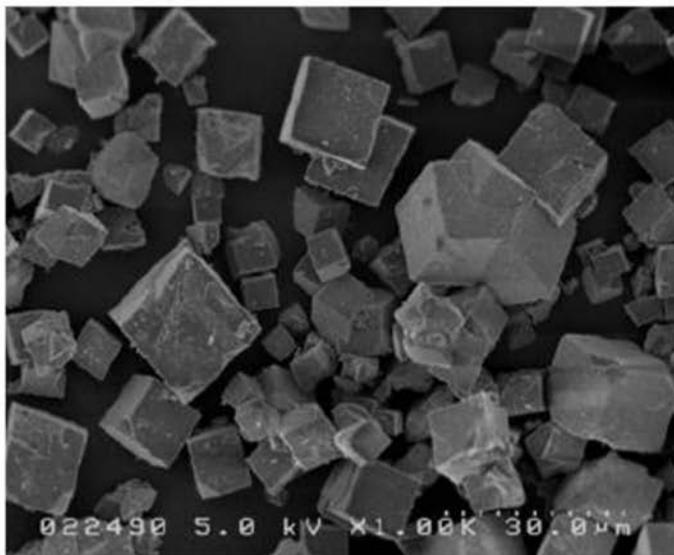
【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 7 3 】

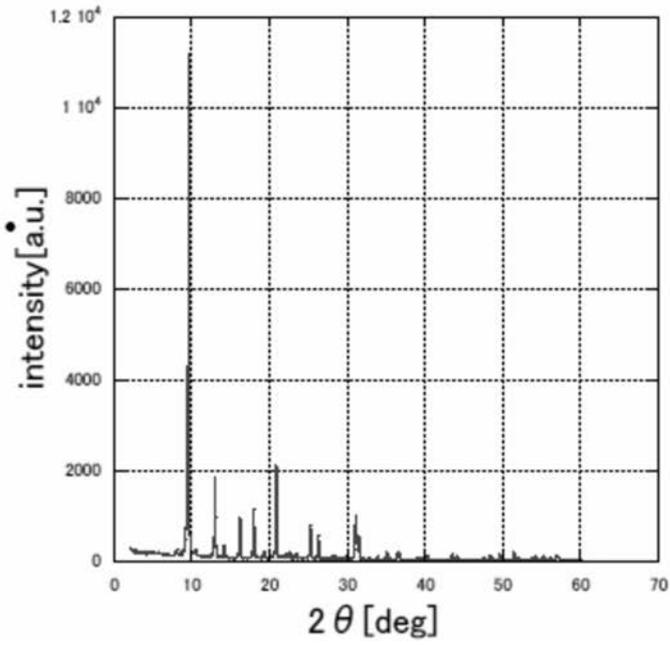
本発明 CO₂ 分離回収組成物は、従来の CO₂ 分離回収剤に比べて、原料である構造規定剤 (水酸化有機アミン) の使用量が少ないため低コストであり、水蒸気吸着量が少ないため CO₂ を吸着する際の水分の影響を受けにくく、優れた CO₂ 回収能を有し、効率良く C

O₂を分離回収することができる。

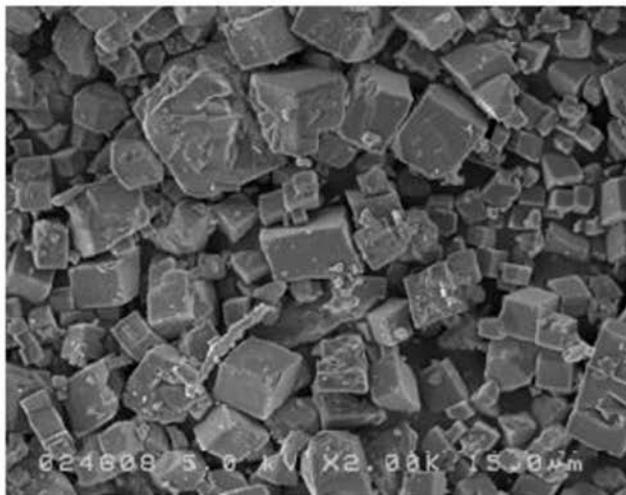
【図1】



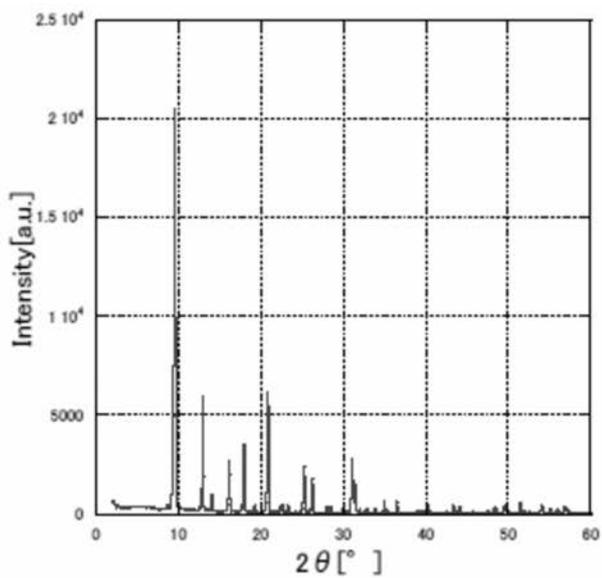
【 図 2 】



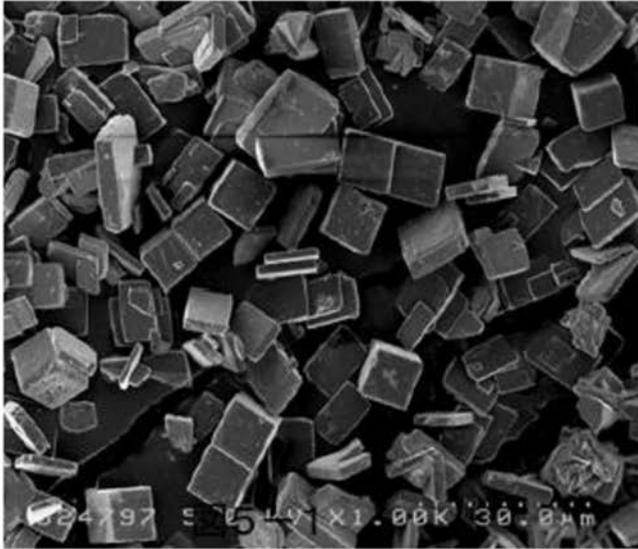
【 図 3 】



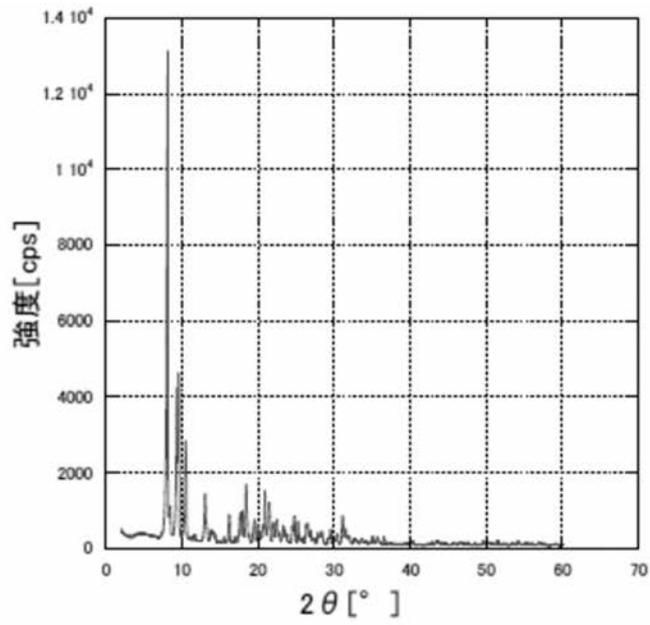
【 図 4 】



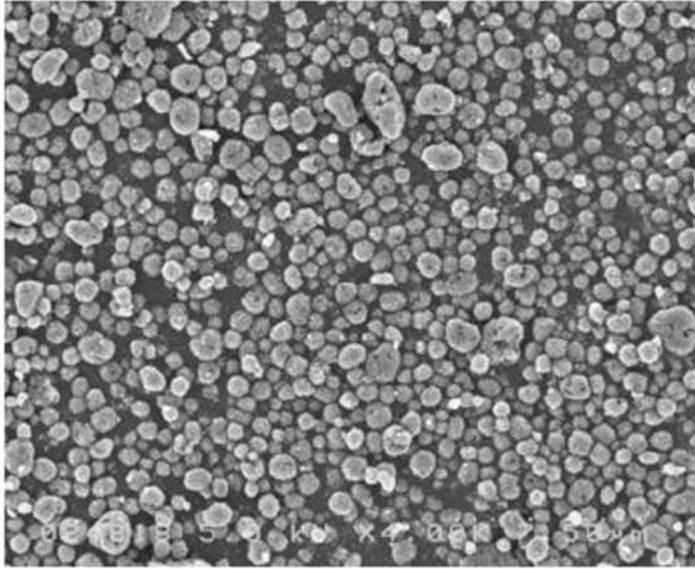
【 図 5 】



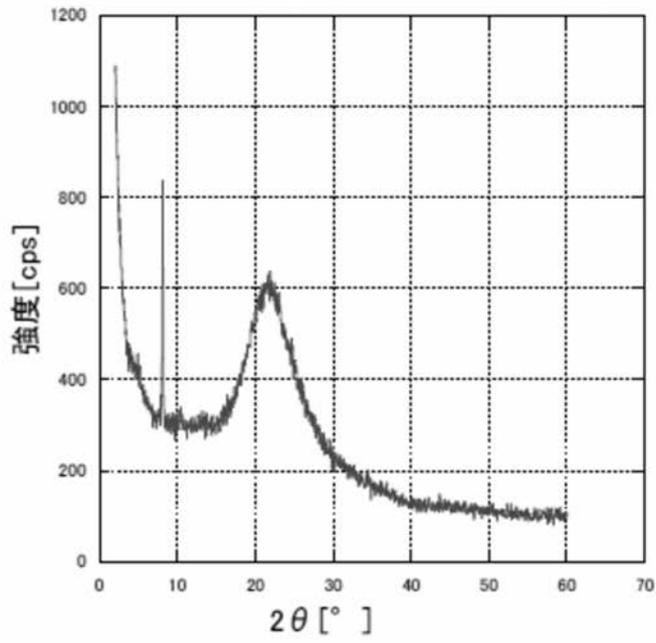
【 図 6 】



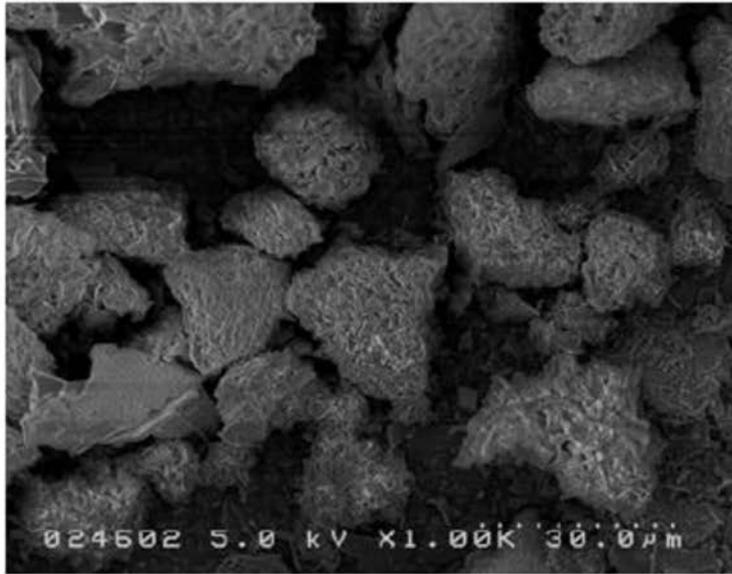
【 図 7 】



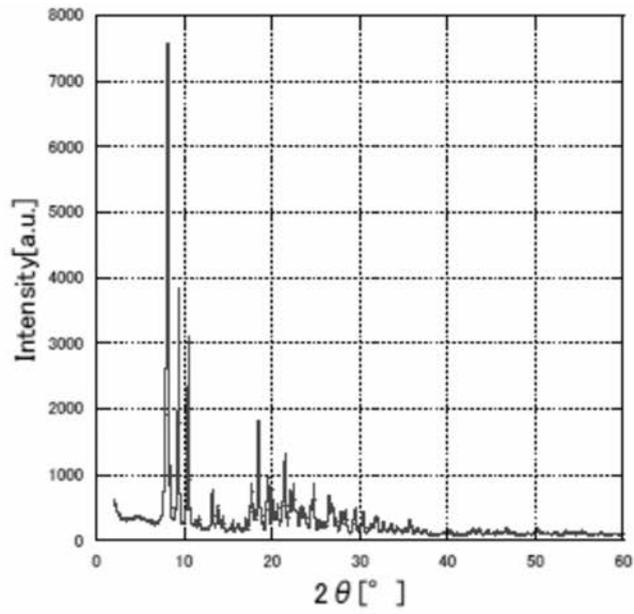
【 図 8 】



【 図 9 】



【 図 10 】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G066 AA22A AA22B AA33D AA61B AB05A AB09D AB11D AB18A BA36 CA35
DA01 FA21 FA33 FA34 FA37 FA38
4G073 BA63 BA80 BB03 BB14 BB42 BD21 CZ54 FA11 FB11 FB12
FB42 FC13 FC19 FC25 FC27 FC30 FD01 GA03 GA19 GB02
UA06 UB60
4G146 JA02 JB08 JC27